



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01L 51/20, 51/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/01909 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Januar 1998 (15.01.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03437 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1997 (01.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 27 071.5 5. Juli 1996 (05.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JONAS, Friedrich [DE/DE]; Krugenofen 15, D-52066 Aachen (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstrasse 6, D-45479 Mülheim (DE). WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 101, D-47800 Krefeld (DE). QUINTENS, Dirk [BE/BE]; Maasfortbaan 221, B-2500 Lier (BE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: ELECTROLUMINESCENT ARRANGEMENTS (54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE ANORDNUNGEN (57) Abstract The invention concerns electroluminescent arrangements that contain hole- and/or electron-injecting layers, the polymer organic conductors being selected from the group comprising polyfurans, polypyrrols, polyanilins, polythiophenes and polypyridines. (57) Zusammenfassung Elektrolumineszierende Anordnung, die loch- und/oder elektroneninjizierende Schichten enthalten, wobei die polymeren organischen Leiter ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyfurane, Polypyrrole, Polyaniline, Polythiophene und Polypyridine.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Elektrolumineszierende Anordnungen

5 Die Erfindung betrifft elektrolumineszierende Anordnungen, die leitfähige Polymere als loch- und/oder elektroneninjizierende Schicht enthalten.

Eine Elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht
10 kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht kombinieren.

Die in der Technik gebräuchlichen LEDs bestehen alle zum überwiegenden Teil aus anorganischen Halbleitermaterialien. Seit einigen Jahren sind jedoch EL-Anordnungen bekannt, deren wesentliche Bestandteile organische Materialien sind.

15 Diese organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen.

Der prinzipielle Schichtaufbau ist wie folgt. Die Zahlen 1 bis 10 bedeuten dabei:

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 20 3 Löcher-injizierende Schicht
- 4 Löcher-transportierende Schicht
- 5 Emitter-Schicht
- 6 Elektronen-transportierende Schicht
- 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 25 8 Topelektrode
- 9 Kontakte
- 10 Umhüllung, Verkapselung

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei
30 Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z.B.

in der Anmeldung WO 9013148 auf der Basis von Poly-[p-phenylenvinyl] beschrieben.

5 Bei der Herstellung von großflächigen, elektrolumineszierenden Anzeigeelementen muß mindestens eine der stromzuführenden Elektroden 2 oder 8 aus einem transparenten und leitfähigen Material bestehen.

Als Substrat 1 sind transparente Träger wie Glas oder Kunststoff-Folien (z.B. Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat, Polycarbonat, Polyacrylat, Polysulfon, Poly-imid-Folie) geeignet.

Als transparente und leitfähige Materialien sind geeignet:

- 10 a) Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), etc.,
b) semi-transparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu, etc..

15 Als Emitterschicht 5 können in den erfindungsgemäßen Anwendungen sowohl niedermolekulare oder oligomere als auch polymere Materialien eingesetzt werden. Die Substanzen zeichnen sich dadurch aus, daß sie photolumineszierend sind. Das heißt, es sind Fluoreszenzfarbstoffe bzw. fluoreszierende Moleküle und deren Umsetzungsprodukte zu Oligomeren oder deren Einbau in Polymere geeignet.

20 Beispiele für derartige Materialien sind Cumarine, Perylene, Anthracene, Phenanthrene, Stilbene, Distyryle, Methine oder Metallkomplexe wie Alq₃ usw.. Als Polymere sind gegebenenfalls substituierte Phenylene, Phenylenvinylene oder Polymere mit fluoreszierenden Segmenten in der Polymerseitenkette oder im Polymerrückgrat geeignet. Eine umfassende Zusammenstellung ist in EP-A 532 798 wiedergegeben.

25 Es hat sich aber in der Praxis gezeigt, daß zur Erhöhung der Leuchtdichte elektronen- bzw. lochinjizierende Schichten (3,4 und/oder 6,7) in die elektrolumineszierenden Aufbauten eingebaut werden müssen.

In der Literatur wird eine Vielzahl von organischen Verbindungen beschrieben, die Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Verwendet werden überwiegend niedermolekulare Substanzen, die z.B. im Hochvakuum aufgedampft wer-

den. Einen guten Überblick über die Substanzklassen und ihre Verwendung geben z.B. die Veröffentlichungen EP-A 387 715, US-A 4 539 507, 4 720 432 und 4 769 292.

5 Nachteilig ist hierbei das Aufbringen durch Aufdampfen im Hochvakuum. Zur Vereinfachung des Herstellungsverfahrens von ELP Anzeigen würde es von Vorteil sein, wenn die Schichten 3,4 und 6,7 z.B. durch Aufbringen aus Lösung hergestellt werden können.

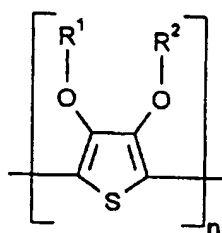
10 Aus der EP-A 686 662 ist bekannt, spezielle Mischungen aus leitfähigen organischen polymeren Leitern wie 3,4-Polyethylenedioxythiophen und Polyhydroxyverbindungen oder Lactamen als Elektrode 1 in ELP-Aufbauten einzusetzen.

In Synthetic Metals 76 (1996) 141-143 wird Poly-(3,4-ethylenedioxythiophen) ebenfalls als Elektrode in LED's beschrieben, wobei darauf hingewiesen wird, daß das Poly-(3,4-ethylenedioxythiophen) gegenüber Indiumzinnoxid (ITO) Elektroden nur zu niedrigeren Leuchtdichten führt.

15 Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß reine polymere organische Leiter wie 3,4-Polyethylenedioxythiophen als ladungsinjizierende Zwischenschicht auf transparenten Metallelektroden wie ITO zu Leuchtdichten in LED's führt, die den LED's mit reinem Metallelektroden bzw. reinen leitfähigen Polymerelektroden deutlich überlegen sind. Diese Schichten können aus Lösung oder durch direkte
20 Polymerisation der den polymeren organischen Leitern entsprechenden Monomeren hergestellt werden.

Geeignete polymere organische Leiter sind z.B. Polyfurane, Polypyrrole, Polyaniline oder Polythiophene, Polypyridine. Diese sind z.B. in der EP-A 257 573 (Polyalkoxythiophene), WO 90/04256 (Polyaniline), EP-A 589 529 (Polypyrrol),
25 DE-A 2 262 743 (Oligoaniline) beschrieben.

Besonders geeignet sind neutrale oder kationische Thiophene der Formel (I)



(I),

wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, CH_2OH oder C_6 - C_{14} -Aryl stehen oder

5 R^1 und R^2 zusammen $-(CH_2)_m-CH_2-$ mit $m = 0$ bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, C_6 - C_{14} -Arylen bedeuten, und

n für eine ganze Zahl von 5 bis 100 steht.

Vorzugsweise stehen R^1 und R^2 für $-(CH_2)_l-CH_2-$ mit $l = 1$ bis 4.

10 Die Polythiophene der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (I) sind bekannt (vgl. EP-A 440 957 und 339 340). Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen bzw. Lösungen ist in EP-A 440 957 und DE-OS 4 211 459 beschrieben.

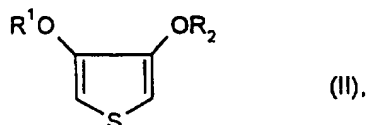
15 Die Polythiophene werden in der Dispersion bzw. Lösung bevorzugt in kationischer Form, wie sie z.B. durch Behandlung der neutralen Thiophene mit Oxidationsmitteln erhalten werden, eingesetzt. Übliche Oxidationsmittel wie Kaliumperoxodisulfat werden für die Oxidation verwendet. Durch die Oxidation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Gemäß den Angaben in EP-A 339 340 können sie direkt auf Trägern hergestellt werden.

20 Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäure-
25 estern und Styrol, sein.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrol-sulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makro-
5 molekulare Stoffe, Teil 2 (1987), S. 1141 u.f.).

Anstelle der für die Bildung der erfindungsgemäßen Dispersionen aus Polythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an
10 Monosäuren einsetzen.

Die Polythiophen-Dispersionen in Gegenwart von Polyanionen werden durch oxidative Polymerisation von 3,4-Dialkoxy-thiophenen der Formel



in der

15 R_1 und R_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol üblichen Oxidationsmitteln und/oder Sauerstoff oder Luft in Gegenwart der Polysäuren, bevorzugt in wäßrigem Medium, bei Temperaturen von 0 bis 100°C erhalten. Durch die oxidative Polymerisation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den
20 Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind.

Zur Polymerisation werden die Thiophene der Formel (II), Polysäure und Oxidationsmittel in einem organischen Lösungsmittel oder - vorzugsweise - in Wasser gelöst und die Lösung solange bei der vorgesehenen Polymerisations-
25 temperatur gerührt, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

Bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel wird in die Thiophen, Polysäure und gegebenenfalls katalytische Menge an Metallsalzen

enthaltende Lösung solange Luft oder Sauerstoff eingeleitet bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

5 In Abhängigkeitg von Ansatzgröße, Polymerisationstemperatur und Oxidationsmittel kann die Polymerisationszeit zwischen wenigen Minuten und bis zu 30 Stunden betragen. Im allgemeinen liegt die Zeit zwischen 30 Minuten und 10 Stunden. Die Stabilität der Dispersionen läßt sich durch während oder nach der Polymerisation zugefügte Dispergatoren wie Dodecylsulfonat verbessern.

10 Als Oxidationsmittel können die für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden; diese sind beispielsweise in J. Am. Chem. Soc. 85, 454 (1963) beschrieben. Bevorzugt sind aus praktischen Gründen preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel, z.B. Eisen-III-Salze wie FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ und die Eisen-III-Salze organischer Säuren und organische Reste aufweisender anorganischer Säuren, ferner H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate, Kaliumpermanganat und Kupfersalze, wie 15 Kupfertetrafluoroborat. Außerdem wurde gefunden, daß sich Luft und Sauerstoff, gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Mengen Metallionen, wie Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Molybdän- und Vanadiumionen, mit Vorteil aus Oxidationsmittel verwenden lassen.

20 Bei der oxidativen Polymerisation werden die Polysäuren in einer solchen Menge eingesetzt, daß auf 1 mol Thiophen der Formel (II) 0,25 bis 10, vorzugsweise 0,8 bis 8, insbesondere 1,9 bis 8 Säuregruppen der Polysäure entfallen.

Das Verfahren ist in EP-A 440 957 beschrieben. Bevorzugt werden entsalzte Lösungen nach DE-OS 4 211 459 hergestellt.

25 Die Polythiophen-Dispersion bzw. Lösung kann zusätzlich filtriert werden. Bevorzugt werden filtrierte Dispersionen bzw. Lösungen eingesetzt. Die Porengröße der verwendeten Filter liegt vorzugsweise unter $0,5 \mu\text{m}$.

Gegenstand der Erfindung sind daher elektrolumineszierende Anordnungen, die loch- und/oder elektroneninjizierende Schichten aus den oben genannten polymeren organischen Verbindungen enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von den genannten polymeren organischen Verbindungen als hoch- und/oder elektroneninjizierende Substanzen.

- 5 Die Zwischenschichten können aus Lösung auf die Basiselektrode 2 und/oder die Emitterschicht 5 aufgebracht werden.

Dazu wird bei den erfindungsgemäßen Systemen z.B. eine Lösung des 3,4-Polyethylendioxythiophens auf der Basiselektrode als Film verteilt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Wasser bzw. Wasser Alkoholgemische verwendet. Geeignete Alkohole sind z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol.

- 10 Die Verwendung dieser Lösungsmittel hat den Vorteil, daß dann weitere Schichten aus organischen Lösungsmitteln, wie aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffgemischen aufgebracht werden können, ohne daß die Schicht 3,4 angegriffen wird. Gleiches gilt für das Aufbringen der Schicht 6,7 auf die Emitterschicht 5.

- 15 Die Lösung des polymeren organischen Leiters wird durch Techniken wie Spin-coaten, Casting, Rakeln, Drucken, Vorhanggießen etc. auf dem Substrat gleichmäßig verteilt. Anschließend werden die Schichten bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis 300°C, bevorzugt 200°C getrocknet.

- 20 Die Lösung des organischen Leiters kann auch strukturiert auf die gegebenenfalls strukturierte Basiselektrode aufgebracht werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung der strukturierten loch- und/oder elektroneninjizierenden Schichten sind z.B. Siebdruck, Tiefdruck, Aufsprühen durch strukturierte Schablonen, Gravuroffsetdruck, Tampondruck, Aufstempeln mit strukturierten Stempeln.

- 25 Die Dicke der Zwischenschicht beträgt etwa 3 bis 100 nm, vorzugsweise 10 nm bis 50 nm.

Den Lösungen der polymeren organischen Leiter können außerdem organische, polymere Bindemittel und/oder organische, niedermolekulare Vernetzungsmittel zugesetzt werden. Entsprechende Bindemittel sind z.B. in der EP 564 911 beschrieben.

Auf der Basiselektrode können die erfindungsgemäßen Zwischenschichten 3,4 auch durch elektrochemische Polymerisation der den polymeren organischen Leitern entsprechenden Monomere erzeugt werden. Diese Verfahren sind bekannt und z.B. in EP 339 340 beschrieben.

Beispiele

Herstellung der 3,4-Polyethylenedioxythiophenlösung (PEDT/PSS Stammlösung)

- 20 g freie Polystyrolsulfonsäure (Mn ca. 40.000), 21,4 g Kaliumperoxodisulfat und 50 mg Eisen(III)-sulfat werden unter Rühren in 2.000 ml Wasser vorgelegt. Unter
- 5 Rühren werden 8,0 g 3,4-Ethylendioxythiophen zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 g Anionenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit MP 62) und 100 g Kationenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit S 100), beide wasserfeucht, zugegeben und 8 Stunden gerührt.
- 10 Die Ionenaustauscher werden durch Filtration entfernt. Es wird eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 1,2 Gew.-% erhalten, die gebrauchsfertig ist.

Beispiel 1

Bei der Herstellung einer elektrolumineszierenden Anordnung mit erfindungsgemäßer PEDT/PSS-Zwischenschicht wurde folgendermaßen vorgegangen.

- 15 a) Reinigung des ITO

ITO beschichtetes Glas (hergestellt von der Firma Balzers) wird in 20 x 30 mm große Stücke geschnitten und in folgenden Schritte gereinigt:

1. 15 min in destilliertem Wasser/Falterol-Spülmittel (basisch) im Ultraschallbad,
- 20 2. 2 x 15 min in jeweils frischem destilliertem Wasser im Ultraschallbad spülen,
3. 15 min in Ethanol im Ultraschallbad,
4. 2 x 15 min in jeweils frischem Aceton im Ultraschallbad,
5. Trocknen auf fusselfreien Linsentüchern.

b) Aufbringen der PEDT/PSS-Schicht auf das ITO

5 2 Vol.-Teile der gefilterten PEDT/PSS-Stammlösung werden mit 1 Vol.-Teil Methanol gemischt. Etwa 1 ml dieser Lösung wird auf dem gereinigten ITO-Substrat verteilt. Die überstehende Lösung wird mit einem Spin-coater 30 sec lang bei 1.500 U/min abgeschleudert. Der Film wird anschließend 20 min lang bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die Schichtdicke wird mit einem Stylusprofilometer (Tencor 200) bestimmt und beträgt 50 nm.

c) Aufbringen der elektrolumineszierenden Schicht

10 Auf die getrocknete PEDT/PSS-Schicht wird eine zweite Schicht, die elektrolumineszierende Schicht, aufgebracht. Dazu wird eine 1 %ige-Lösung aus 7 Gew.-Teilen Poly(vinylcarbazol) (PVK) (Aldrich) und 3 Gew.-Teilen Methinfarbstoff (EP-A 699 730) hergestellt. Die Lösung wird gefiltert und 1 ml der Lösung wird auf dem PEDT/PSS verteilt. Die überstehende
15 Lösung wird mit einem Spin-coater 30 sec lang bei 1.000 U/min abgeschleudert. Anschließend wird die Probe 20 min lang bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Gesamtschichtdicke der Probe beträgt danach 150 nm.

d) Aufdampfen der Metall-Elektroden und elektrische Kontaktierung

20 Die Probe wird in eine Aufdampfapparatur (Leybold 600) eingebaut. Eine Lochmaske mit einem Lochdurchmesser von 3 mm wird auf die polymere Schicht gelegt. Bei einem Druck von 10^{-5} mbar wird Al von einem Target mittels einer Elektronenstrahlkanone gegen die polymere Schicht gedampft. Die Al-Schichtdicke beträgt 500 nm. Die beiden Elektroden der organi-
25 schen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit dem ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der Al-Elektrode verbunden.

e) Bestimmung der Elektrolumineszenz

30 Bereits bei kleinen Spannungen ($U = 5$ Volt) fließt ein Strom von 1 mA/cm^2 durch die Anordnung. Bei 8 Volt läßt sich mit einer Photodiode

Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 20 Volt beträgt die Elektrolumineszenzintensität 50 cd/m^2 (Minolta, LS 100).

Das Kontrollexperiment ohne die erfindungsgemäße PEDT/PSS-Zwischenschicht führt zu niedrigeren EL-Intensitäten und zu einer höheren Einsatzspannung.

5 Beispiel 2

Bei der Herstellung einer elektrolumineszierenden Anordnung mit erfindungsgemäßer PEDT/PSS-Zwischenschicht wurde folgendermaßen vorgegangen.

a) Reinigung des ITO

10 ITO beschichtetes Glas (hergestellt von der Firma Balzers) wird in 20 x 30 mm große Stücke geschnitten und in folgenden Schritte gereinigt:

1. 15 min in destilliertem Wasser/Falterol-Spülmittel (basisch) im Ultraschallbad,
2. 2 x 15 min in jeweils frischem destilliertem Wasser im Ultraschallbad spülen,
- 15 3. 15 min in Ethanol im Ultraschallbad,
4. 2 x 15 min in jeweils frischem Aceton im Ultraschallbad,
5. Trocknen auf fusselfreien Linsentüchern.

b) Aufbringen der PEDT/PSS-Schicht auf das ITO

20 2 Vol.-Teile der gefilterten PEDT/PSS-Stammlösung werden mit 1 Vol.-Teil Methanol gemischt. Etwa 1 ml dieser Lösung wird auf dem gereinigten ITO-Substrat verteilt. Die überstehende Lösung wird mit einem Spincoater 30 sec lang bei 1.500 U/min abgeschleudert. Der Film wird anschließend 20 min lang bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die Schicht-

dicke wird mit einem Stylusprofilometer (Tencor 200) bestimmt und beträgt 50 nm.

c) Aufbringen der elektrolumineszierenden Schicht

5 Auf die getrocknete PEDT/PSS-Schicht wird eine zweite Schicht, die elektrolumineszierende Schicht, aufgebracht. Dazu wird eine 1,5 %ige-Lösung aus 7 Gew.-Teilen Poly(vinylcarbazol) (PVK) (Aldrich) und 3 Gew.-Teilen Cumarin 6 (Lambda Physics) hergestellt. Die Lösung wird gefiltert und 1 ml der Lösung wird auf dem PEDT/PSS verteilt. Die überstehende Lösung wird mit einem Spin-coater 10 sec lang bei 1.800 U/min abgeschleudert.

d) Aufdampfen der Metall-Elektroden und elektrische Kontaktierung

15 Die Probe wird in eine Aufdampfapparatur (Leybold 600) eingebaut. Eine Lochmaske mit einem Lochdurchmesser von 3 mm wird auf die polymere Schicht gelegt. Bei einem Druck von 10^{-5} mbar wird Al von einem Target mittels einer Elektronenstrahlkanone gegen die polymere Schicht gedampft. Die Al-Schichtdicke beträgt 500 nm. Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit dem ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der Al-Elektrode verbunden.

20 e) Bestimmung der Elektrolumineszenz

Bereits bei kleinen Spannungen ($U = 10$ Volt) fließt ein Strom von $0,1 \text{ mA/cm}^2$ durch die Anordnung. Bei 8 Volt läßt sich mit einer Photodiode Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 20 Volt beträgt die Elektrolumineszenzintensität 10 cd/m^2 (Minolta, LS 100).

25 Beispiel 3

Bei der Herstellung einer elektrolumineszierenden Anordnung mit erfindungsgemäßer PEDT/PSS-Zwischenschicht wurde folgendermaßen vorgegangen.

a) Reinigung des ITO

ITO beschichtetes Glas (hergestellt von der Firma Balzers) wird in 20 x 30 mm große Stücke geschnitten und in folgenden Schritte gereinigt:

- 5 1. 15 min in destilliertem Wasser/Falterol-Spülmittel (basisch) im Ultraschallbad,
2. 2 x 15 min in jeweils frischem destilliertem Wasser im Ultraschallbad spülen,
3. 15 min in Ethanol im Ultraschallbad,
4. 2 x 15 min in jeweils frischem Aceton im Ultraschallbad,
- 10 5. Trocknen auf fusselfreien Linsentüchern.

b) Aufbringen der PEDT/PSS-Schicht auf das ITO

15 2 Vol.-Teile der gefilterten PEDT/PSS-Stammlösung werden mit 1 Vol.-Teil Methanol gemischt. Etwa 1 ml dieser Lösung wird auf dem gereinigten ITO-Substrat verteilt. Die überstehende Lösung wird mit einem Spin-coater 30 sec lang bei 1.500 U/min abgeschleudert. Der Film wird anschließend 20 min lang bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die Schichtdicke wird mit einem Stylusprofilometer (Tencor 200) bestimmt und beträgt 50 nm.

c) Aufbringen der elektrolumineszierenden Schicht

20 Auf die getrocknete PEDT/PSS-Schicht wird eine zweite Schicht, die elektrolumineszierende Schicht, aufgebracht. Dazu wird eine 1,5 %ige-Lösung aus 7 Gew.-Teilen Poly(vinylcarbazol) (PVK) (Aldrich) und 3 Gew.-Teilen Perylenfarbstoff KF 856 (Handelsprodukt der BASF) hergestellt. Die Lösung wird gefiltert und 1 ml der Lösung wird auf dem PEDT/PSS verteilt.

25 Die überstehende Lösung wird mit einem Spin-coater 10 sec lang bei 1.800 U/min abgeschleudert. Die Gesamtschichtdicke der Probe beträgt danach 140 nm.

d) Aufdampfen der Metall-Elektroden und elektrische Kontaktierung

5 Die Probe wird in eine Aufdampfapparatur (Leybold 600) eingebaut. Eine Lochmaske mit einem Lochdurchmesser von 3 mm wird auf die polymere Schicht gelegt. Bei einem Druck von 10^{-5} mbar wird Al von einem Target mittels einer Elektronenstrahlkanone gegen die polymere Schicht gedampft. Die Al-Schichtdicke beträgt 500 nm. Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der Al-Elektrode verbunden.

10 e) Bestimmung der Elektrolumineszenz

Bereits bei kleinen Spannungen ($U = 5$ Volt) fließt ein Strom von 1 mA/cm^2 durch die Anordnung. Bei 4 Volt läßt sich mit einer Photodiode Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 15 Volt beträgt die Elektrolumineszenzintensität 30 cd/m^2 (Minolta, LS 100).

15 Das Kontrollexperiment ohne die erfindungsgemäße PEDT/PSS-Zwischenschicht führt zu niedrigeren EL-Intensitäten und zu einer höheren Einsatzspannung.

Beispiel 4

20 a) In eine Lösung aus 0,8 g Tetramethylammoniumtetrafluoroborat und 0,28 g 3,4-Ethylendioxythiophen in 100 ml Acetonitril wird ein nach Beispiel 1a gereinigtes ITO-Substrat und ein $1 \times 2 \text{ cm}^2$ großes Platinblech gehängt. Die Glasplatte wird als Anode geschaltet. In 20 Sekunden wird bei einer Spannung von 2 V und einem Strom von 1,5 mA eine dünne 3,4-Polyethylenedioxythiophenschicht als lochinjizierende Zwischenschicht abgeschieden.

25 b) Auf die getrocknete PEDT-Schicht wird eine zweite Schicht, die elektrolumineszierende Schicht, aufgebracht. Dazu wird eine 1 %ige-Lösung aus 7 Gew.-Teilen Poly(vinylcarbazol) (PVK) (Aldrich) und 3 Gew.-Teilen Methinfarbstoff (EP-A 699 730) hergestellt. Die Lösung wird gefiltert und 1 ml der Lösung wird auf dem PEDT verteilt. Die überstehende Lösung wird mit einem Spin-coater 30 sec lang bei 1.000 U/min abgeschleudert.

Anschließend wird die Probe 20 min lang bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Gesamtschichtdicke der Probe beträgt danach 150 nm.

c) Aufdampfen der Metall-Elektroden und elektrische Kontaktierung

5 Die Probe wird in eine Aufdampfapparatur (Leybold 600) eingebaut. Eine Lochmaske mit einem Lochdurchmesser von 3 mm wird auf die polymere Schicht gelegt. Bei einem Druck von 10^{-5} mbar wird Al von einem Target mittels einer Elektronenstrahlkanone gegen die polymere Schicht gedampft. Die Al-Schichtdicke beträgt 500 nm. Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit dem ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der Al-Elektrode verbunden.

10

d) Bestimmung der Elektrolumineszenz

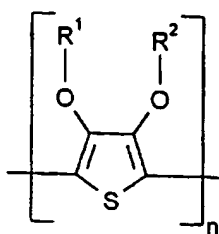
Bereits bei kleinen Spannungen ($U = 5$ Volt) fließt ein Strom von 1 mA/cm² durch die Anordnung. Bei 4 Volt läßt sich mit einer Photodiode Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 20 Volt beträgt die Elektrolumineszenzintensität 10 cd/m² (Minolta, LS 100).

15

Das Kontrollexperiment ohne die erfindungsgemäße PEDT-Zwischenschicht führt zu niedrigeren EL-Intensitäten und zu einer höheren Einsatzspannung.

Patentansprüche

1. Elektrolumineszierende Anordnung, die loch- und/oder elektroneninjizierende Schichten enthalten, wobei die polymeren organischen Leiter ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyfurane, Polypyrrole, Polyaniline, Polythiophene und Polypyridine.
2. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei neutrale oder kationische Thiophene der Formel (I)



(I),

wobei

- 10 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, CH_2OH oder C_6 - C_{14} -Aryl stehen oder

R^1 und R^2 zusammen $-(CH_2)_m-CH_2-$ mit $m = 0$ bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, C_6 - C_{14} -Arylen bedeuten, und

n für eine ganze Zahl von 5 bis 100 steht,

- 15 eingesetzt werden.

3. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindungen der Formel (I) in kationischer Form in Gegenwart von Polyanionen von polymeren Carbonsäuren vorliegen.

- 20 4. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 3, wobei die Polyanionen ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, Polymaleinsäuren, Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren oder deren Salze, wobei die Polycarbon- und sulfon-

säuren auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren sein können.

5. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 3, wobei Polystyrol-sulfonsäure oder das entsprechende Alkalisalz das Polyanion ist.
- 5 6. Verwendung von polymeren organischen Verbindungen gemäß Anspruch 1 und 2 als Leiter in loch- und/oder elektroneninjizierenden Schichten von elektrolumineszierenden Anordnungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01L51/20 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 686 662 A (BAYER AG) 13 December 1995 cited in the application see page 3, line 5-18 see page 4, line 53 - page 5, line 15 ---	1-6
X	EP 0 643 118 A (YAMAMOTO TAKAKAZU ;TDK CORP (JP)) 15 March 1995 see page 3, line 43 - page 5, line 4 ---	1
X	WO 95 24056 A (UNIAX CORP) 8 September 1995 see abstract; claims 1-9 ---	1
X	WO 90 13148 A (CAMBRIDGE RES & INNOVATION ;CAMBRIDGE CAPITAL MANAGEMENT L (GB); L) 1 November 1990 cited in the application see page 17, line 1-9 ---	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 1997

Date of mailing of the international search report

09. 10. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

De Laere, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 97/03437

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 443 861 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28 August 1991 see claims 7,8,11 ---	1
A	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14 August 1991 cited in the application see the whole document -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03437

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0686662 A	13-12-95	DE 19507413 A CA 2148544 A JP 8048858 A	09-11-95 07-11-95 20-02-96
EP 0643118 A	15-03-95	JP 7126616 A US 5540999 A	16-05-95 30-07-96
WO 9524056 A	08-09-95	AU 1936995 A EP 0754353 A	18-09-95 22-01-97
WO 9013148 A	01-11-90	AT 117834 T AU 626415 B AU 5428590 A CA 2030785 A DE 69016345 D DE 69016345 T EP 0423283 A ES 2070320 T HK 24597 A JP 4500582 T US 5399502 A US 5247190 A	15-02-95 30-07-92 16-11-90 21-10-90 09-03-95 24-05-95 24-04-91 01-06-95 27-02-97 30-01-92 21-03-95 21-09-93
EP 0443861 A	28-08-91	JP 3244630 A JP 3273087 A JP 4145192 A DE 69110922 D DE 69110922 T US 5317169 A	31-10-91 04-12-91 19-05-92 10-08-95 07-12-95 31-05-94
EP 0440957 A	14-08-91	DE 4100202 A DE 59010247 D JP 7090060 A US 5300575 A	14-08-91 02-05-96 04-04-95 05-04-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03437

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01L51/20 H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 686 662 A (BAYER AG) 13.Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 5-18 siehe Seite 4, Zeile 53 - Seite 5, Zeile 15 ---	1-6
X	EP 0 643 118 A (YAMAMOTO TAKAKAZU ;TDK CORP (JP)) 15.März 1995 siehe Seite 3, Zeile 43 - Seite 5, Zeile 4 ---	1
X	WO 95 24056 A (UNIX CORP) 8.September 1995 siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1-9 --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15.September 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

09.10.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Laere, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern aler Aktenzeichen
PCT/EP 97/03437

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90 13148 A (CAMBRIDGE RES & INNOVATION ;CAMBRIDGE CAPITAL MANAGEMENT L (GB); L) 1.November 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 17, Zeile 1-9 ---	1
X	EP 0 443 861 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28.August 1991 siehe Ansprüche 7,8,11 ---	1
A	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14.August 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03437

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0686662 A	13-12-95	DE 19507413 A CA 2148544 A JP 8048858 A	09-11-95 07-11-95 20-02-96
EP 0643118 A	15-03-95	JP 7126616 A US 5540999 A	16-05-95 30-07-96
WO 9524056 A	08-09-95	AU 1936995 A EP 0754353 A	18-09-95 22-01-97
WO 9013148 A	01-11-90	AT 117834 T AU 626415 B AU 5428590 A CA 2030785 A DE 69016345 D DE 69016345 T EP 0423283 A ES 2070320 T HK 24597 A JP 4500582 T US 5399502 A US 5247190 A	15-02-95 30-07-92 16-11-90 21-10-90 09-03-95 24-05-95 24-04-91 01-06-95 27-02-97 30-01-92 21-03-95 21-09-93
EP 0443861 A	28-08-91	JP 3244630 A JP 3273087 A JP 4145192 A DE 69110922 D DE 69110922 T US 5317169 A	31-10-91 04-12-91 19-05-92 10-08-95 07-12-95 31-05-94
EP 0440957 A	14-08-91	DE 4100202 A DE 59010247 D JP 7090060 A US 5300575 A	14-08-91 02-05-96 04-04-95 05-04-94